

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

①2 Offenlegungsschrift  
①0 DE 42 43 053 A 1

②1 Aktenzeichen P 42 43 053 4  
②2 Anmeldetag: 18. 12. 92  
④3 Offenlegungstag 24. 6. 93

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>  
C 04 B 35/50  
C 04 B 35/00  
C 30 B 29/22  
C 30 B 1/06

DE 42 43 053 A 1

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1  
20. 12. 91 JP 3 354469

⑦1 Anmelder  
Nippon Steel Corp., Tokio/Tokyo, JP

⑦4 Vertreter:  
Kador, U., Dipl.-Chem., Dr. rer. nat., Pat.-Anw., 8000  
München

⑦2 Erfinder:  
Morita, Mitsuru, Kawasaki, Kanagawa, JP

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Voluminöser Oxid-Supraleiter in Form eines Einkristalls und Verfahren zu dessen Herstellung

⑤7 Die Vergrößerung eines Kristalls eines voluminösen Oxid-Supraleiters von  $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ , worin RE mindestens ein Element von Y und Seltenen Erden darstellt, wird durch dreidimensionale Anordnung von Schichten von  $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  mit unterschiedlichen RE in der Reihenfolge der Abnahme der (123)-Phasenbildungstemperaturen von der Mitte nach außen oder durch Bildung von übereinander angeordneten Schichten aus  $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  mit unterschiedlichen RE in der Reihenfolge der abnehmenden (123)-Phasenbildungstemperaturen durchgeführt, wobei die Größe der Schicht gleichzeitig mit der Abnahme der (123)-Phasenbildungstemperatur zunimmt

DE 42 43 053 A 1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf einen voluminösen Supraleiter, der eine supraleitende  $\text{RE-Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Phase umfaßt.

Gegenwärtig versucht man die Vergrößerung eines Kristalls eines  $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Supraleiters (Phasentyp (123); RE bedeutet hier Y oder ein Element der Seltenen Erden. Eine derartige Vergrößerung des Kristalls sollte bei einem Einkristall vorgenommen werden, da eine polykristalline Struktur Kristallkorngrenzen umfaßt, die die Bindungen zwischen den Kristallen schwächen, wodurch die Supraleitereigenschaften verschlechtert werden.

Es wurde vorgeschlagen, übereinander angeordnete Schichten herzustellen, die unterschiedliche Komplexoxide von RE, Ba und Cu umfassen, die so angeordnet sind, daß ihre (123)-Phasenbildungstemperaturen allmählich abnehmen, wobei ein wiederholtes Abschreckverfahren oder das wiederholte Pressen der anfänglichen Oxidpulvermischungen, gefolgt vom Erwärmen der Schichtung in einen teilweise geschmolzenen Zustand, dem Impfen dieser Schichtung mit einem Kristallkeim und der anschließenden Kristallisation der übereinandergeordneten Schichten in einer Richtung angewendet werden, wobei der Unterschied bei der (123)-Phasenbildungstemperatur ausgenutzt wird (Advances in Superconductivity III, Springer-Verlag, Tokyo, 1990, S. 733—736).

Bei dem oben aufgeführten Vorschlag wird diese Anordnung der Schichten vorgenommen, um aufgrund des Unterschieds bei der Zusammensetzung der Ausgangsmaterialien, insbesondere RE, einen einachsigen Gradienten der (123)-Phasenbildungstemperatur ( $T_f$ ) zu bilden. In diesem Fall wird in der Mitte der oberen Schicht dieser geordneten Schichtung ein Kristallkeim angeordnet, und z. B. die vom Kristallkeim entfernten Kanten oder der Umfang der obersten Schicht neigen zur Keimbildung, dies führt zur Bildung eines Polykristalls.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht in der Lösung des obengenannten Problems und in der Schaffung eines voluminösen  $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Supraleiters in Form eines Einkristalls.

Durch die vorliegende Erfindung wird ein voluminöser Oxid-Supraleiter in Form eines Einkristalls eines Komplexoxids von RE, Ba und Cu geschaffen, worin RE mindestens ein Element der Gruppe darstellt, die aus Y, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb und Lu besteht; wobei der Einkristall die Struktur einer einkristallinen  $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -(123)-Phase hat, in der  $\text{RE}_2\text{BaCuO}_5$ -(211)-Phasen feindispersiert sind; wobei der Einkristall vom Mittelabschnitt nach außen aus dreidimensionalen Schichten zusammengesetzt ist; jede der Schichten ein RE-Element oder eine Zusammensetzung von RE-Elementen umfaßt, die von denen der anderen Schichten verschieden sind; wobei die Schichten so angeordnet sind, daß die (123)-Phasenbildungstemperaturen der Schichten vom Mittelabschnitt nach außen allmählich geringer werden.

Es wird ebenfalls ein voluminöser Oxid-Supraleiter in Form eines Einkristalls eines Komplexoxids von RE, Ba und Cu geschaffen, worin RE mindestens ein Element der Gruppe darstellt, die aus Y, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb und Lu besteht; wobei der Einkristall die Struktur einer einkristallinen  $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Phase hat, in der  $\text{RE}_2\text{BaCuO}_5$ -Phasen fein dispersiert sind; wobei der Einkristall aus übereinandergeordneten Schichten aufgebaut ist; jede Schicht ein RE-Element oder eine Zusammensetzung von RE-Elementen umfaßt, die von denen der anderen Schichten verschieden sind; die Schichten entsprechende (123)-Phasenbildungstemperaturen aufweisen, die in Richtung der Schicht allmählich geringer werden; die Schichten in senkrechter Richtung zur Schichtung entsprechende Schichtgrößen aufweisen, wobei diese Größen allmählich zunehmen, wenn die (123)-Phasenbildungstemperatur der Schichten geringer werden.

Es ist bevorzugt, daß die (211)-Phase in einer Menge von nicht mehr als 50 Vol.-% der gesamten Oxidphasen, (123)- und (211)-Phasen, vorhanden ist, und nicht weniger als 95% der Anzahl der Partikel der (211)-Phasen eine Partikelgröße von nicht mehr als 20  $\mu\text{m}$ , noch bevorzugter nicht mehr als 2  $\mu\text{m}$ , aufweisen.

Außerdem wird ein Verfahren zur Herstellung eines voluminösen Oxid-Supraleiters geschaffen, welches umfaßt:

Herstellung einer Vielzahl von Ausgangsmaterialien mit einer Zusammensetzung mit einem (RE:Ba:Cu)-Verhältnis in einem Bereich, das von den Linien umgeben wird, die (30:33:37), (15:38:47), (15:30:55) und (30:25:45) verbinden, die außerdem mindestens ein Element aus Rh mit 0,001 bis 2,0 Gew.-% und Pt mit 0,05 bis 5,0 Gew.-% enthalten; wobei die Vielzahl der Ausgangsmaterialien unterschiedliche Zusammensetzungen von RE, Ba und Cu haben, worin RE mindestens ein Element der Gruppe darstellt, die aus Y, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb und Lu besteht,

Formen der Ausgangsmaterialien zu einem intermediären Formkörper (M), der aus vom Mittelabschnitt nach außen dreidimensional angeordneten Schichten aufgebaut ist; wobei diese Schichten entsprechende Zusammensetzungen aufweisen, so daß ihre (123)-Phasenbildungstemperaturen ( $T_f$ ) vom Mittelabschnitt nach außen allmählich geringer werden,

Bildung eines zweiten Formkörpers (H) des Ausgangsmaterials mit einer (123)-Phasenbildungstemperatur ( $T_f$ ), die höher als jede der (123)-Phasenbildungstemperaturen der Schichten des intermediären Formkörpers (M) ist, Bildung eines dritten Formkörpers (L) des Ausgangsmaterials mit einer (123)-Phasenbildungstemperatur ( $T_f$ ), die geringer als jede der (123)-Phasenbildungstemperaturen der Schichten des intermediären Formkörpers (M) ist,

Bildung eines Aufbaus aus dem intermediären Formkörper (M) / dem zweiten Formkörper (L) / dem ersten Formkörper (H) / einem Träger in dieser Reihenfolge,

Erwärmen dieses Aufbaus auf eine Temperatur, bei der im intermediären Formkörper (M) (211)-Phasen und flüssige Phasen gleichzeitig existieren,

Abkühlung dieses Aufbaus auf eine Temperatur, die geringer als die (123)-Phasenbildungstemperatur ( $T_f$ ) des zu verwendenden Keims und höher als jede der (123)-Phasenbildungstemperaturen des intermediären Formkörpers (M) ist, anschließendes

Impfen dieses Aufbaus mit einem Kristallkeim,

allmähliche Abkühlung des Aufbaus mit dem Kristallkeim auf eine Temperatur, die um mindestens 30°C

geringer als jede der (123)-Phasenbildungstemperaturen (Hf) des intermediären Formkörpers (M) ist, bei einer Abkühlungsgeschwindigkeit von nicht mehr als 20°C/h, um einen Kristall zu züchten, und Behandlung des Kristalls in einer oxidierenden Atmosphäre in einem Temperaturbereich von 800 bis 200°C, um dem Kristall Sauerstoff hinzuzusetzen und einen voluminösen Oxid-Supraleiter von  $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  zu erhalten.

Es wird ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung eines voluminösen Oxid-Supraleiters geschaffen, welches umfaßt:

Herstellung einer Vielzahl von Ausgangsmaterialien mit einer Zusammensetzung mit einem (RE:Ba:Cu)-Verhältnis in dem Bereich, das von den Linien eingeschlossen wird, die (30:33:37), (15:38:47), (15:30:55) und (30:25:45) verbinden, und die außerdem mindestens ein Element von Rh mit 0,001 bis 2,0 Gew.-% und Pt mit 0,05 bis 5,0 Gew.-% enthalten; wobei die Vielzahl der Ausgangsmaterialien unterschiedliche Zusammensetzungen von RE, Ba und Cu aufweisen, worin RE mindestens ein Element der Gruppe darstellt, die aus Y, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb und Lu besteht,

Formen der Ausgangsmaterialien zu einem intermediären Formkörper (M'), der in einer senkrechten Richtung zu dieser Schichtung aus übereinandergeordneten Schichten mit entsprechenden Zusammensetzungen und Größen aufgebaut ist, so daß die (123)-Phasenbildungstemperaturen (Tf) der Schichten in Richtung dieser Schichtung allmählich abnehmen und die Größen der Schichten allmählich zunehmen,

Bildung eines zweiten Formkörpers (H) des Ausgangsmaterials mit einer (123)-Phasenbildungstemperatur (Tf), die größer als jede der (123)-Phasenbildungstemperaturen der Schichten des intermediären Formkörpers (M') ist,

Bildung eines dritten Formkörpers (L) des Ausgangsmaterials, der eine (123)-Phasenbildungstemperatur (Hf) hat, die geringer als jede der (123)-Phasenbildungstemperaturen der Schichten des intermediären Formkörpers (M') ist,

Bildung eines Aufbaus aus dem intermediären Formkörper (M') / dem zweiten Formkörper (L) / dem ersten Formkörper (H) / einem Träger in dieser Reihenfolge,

Erwärmen dieses Aufbaus auf eine Temperatur, bei der im intermediären Formkörper (M') die (211)-Phasen und die flüssigen Phasen gleichzeitig existieren,

Abkühlen dieses Aufbaus auf eine Temperatur, die geringer als die (123)-Phasenbildungstemperatur (Tf) des zu verwendenden Keims und höher als jede der (123)-Phasenbildungstemperaturen des intermediären Formkörpers (M') ist, anschließende

Impfung dieses Aufbaus mit einem Kristallkeim,

allmähliche Abkühlung dieses Aufbaus mit dem Kristallkeim auf eine Temperatur, die um mindestens 30°C geringer als jede der (123)-Phasenbildungstemperaturen (Hf) des intermediären Formkörpers (M') ist, bei einer Abkühlungsgeschwindigkeit von nicht mehr als 20°C/h, um einen Kristall zu züchten, und Behandlung dieses Kristalls in einer oxidierenden Atmosphäre bei einer Temperatur im Bereich von 800 bis 200°C, um dem Kristall Sauerstoff hinzuzufügen und einen voluminösen Oxid-Supraleiter aus  $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  zu erhalten.

Die beigefügten Zeichnungen zeigen:

Fig. 1 die Formation eines voluminösen Oxid-Supraleiters nach dem Stand der Technik;

Fig. 2 und 3 Strukturen von voluminösen Oxid-Supraleitern nach der ersten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung;

Fig. 4 die Struktur eines voluminösen Oxid-Supraleiters nach der zweiten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung;

Fig. 5 den Bereich der Zusammensetzung des Ausgangsmaterials bei der vorliegenden Erfindung;

Fig. 6 die Wärmebehandlung des Formkörpers aus dem Ausgangsmaterial nach dem erfindungsgemäßen Verfahren;

Fig. 7A und 7B die Mikrostrukturen des voluminösen Kristalls, die mit einem Mikroskop beobachtet wurden; und

Fig. 8 die Struktur des Formkörpers aus diesem Ausgangsmaterial beim Vergleichsbeispiel.

Vor der Beschreibung der vorliegenden Erfindung wird der Stand der Technik unter Bezugnahme auf die Zeichnung erläutert. Fig. 1 zeigt einen Stapel 1 der Schichten 1a bis 1e der Ausgangsmaterialien, die ein Oxid oder mehrere Oxide eines Elementes der Seltenen Erden oder ein Komplexoxid von Ba und Cu umfassen. Wie es in Fig. 1 gezeigt ist, variieren die Elemente der Seltenen Erden der Ausgangsmaterialien für die Schichten 1a bis 1e fortlaufend, so daß die (123)-Phasenbildungstemperaturen der Schichten von der Oberseite 1a bis zur Unterseite 1e fortlaufend geringer werden. Auf der oberen Schicht 1a wird in der Mitte ein Kristallkeim 2 angeordnet. Die Schichten 1a bis 1e haben z. B. einen Durchmesser von 50 mm und eine Dicke von 10 mm. Diese Schichtung wird auf eine Temperatur erwärmt, die höher als die (123)-Phasenbildungstemperatur der oberen Schicht 1a und geringer als die des Kristallkeims 2 ist, und dann allmählich abgekühlt, um von der oberen Schicht 1a bis zur unteren Schicht 1e eine Impfung vorzunehmen und in eine Richtung zu kristallisieren. Somit kann ein voluminöser  $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Schichtkristall erhalten werden.

Da der Umfang 1p der oberen Schicht 1a vom Keim 2 entfernt ist, tritt auch am Umfang 1p der oberen Schicht 1a eine Keimbildung auf, wodurch der resultierende Kristall polykristallin wird.

Bei der vorliegenden Erfindung wird das obengenannte Problem gelöst, indem die Schichten der Ausgangsmaterialien von der Mitte nach außen dreidimensional angeordnet werden (erste Ausführungsform), oder indem übereinandergeordnete Schichten der Ausgangsmaterialien mit fortlaufend längeren Schichten gebildet werden, wobei dies mit einer Verringerung der (123)-Phasenbildungstemperatur übereinstimmt (zweite Ausführungsform), und es kann ein vergrößerter Einkristall eines  $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Supraleiters gewonnen werden.

Die Fig. 2 und 3 zeigen die erste Ausführungsform, und zwar sind die Schichten der Ausgangsmaterialien von der Mitte nach außen dreidimensional angeordnet. Von der Mittelschicht 11a zur Zwischenschicht 11b bis zur

äußersten Schicht 11c nehmen deren (123)-Phasenbildungstemperaturen allmählich ab. Da die Mittelschicht 11a eine geringe spezifische Oberfläche bzw. Oberfläche aufweist, wobei die Fläche ausgenommen wird, auf der der Kristallkeim 12 angeordnet ist, wird eine Keimbildung auf der Oberfläche der Schicht 11a, abgesehen vom Keim, verhindert, und es kann ein hervorragender Einkristall erhalten werden.

In Fig. 2 hat die Mittelschicht 11a einen Durchmesser von 20 mm und eine Höhe von 10 mm; die Zwischenschicht 11b weist einen Außendurchmesser von 35 mm und eine Höhe von 18 mm auf; und die äußerste Schicht 11c hat einen Außendurchmesser von 50 mm und eine Höhe von 25 mm.

In Fig. 3 hat die Mittelschicht 11a einen Durchmesser von 20 mm und eine Höhe von 10 mm; die Zwischenschicht 11b weist einen Außendurchmesser von 35 mm und eine Höhe von 20 mm auf; und die äußerste Schicht 11c hat einen Durchmesser von 50 mm und eine Höhe von 30 mm.

Fig. 4 zeigt die zweite Ausführungsform der vorliegenden Erfindung, und zwar sind die Schichten der Ausgangsmaterialien so übereinander angeordnet, daß die (123)-Phasenbildungstemperaturen der Schichten allmählich geringer werden und die Größen oder Längen der Schichten senkrecht zu dieser Schichtung, und zwar in Richtung der Hauptoberflächen der Schichten, in Richtung dieser Schichtung fortlaufend zunehmen.

In Fig. 4 wird die (123)-Phasenbildungstemperatur von der oberen Schicht 21a zur unteren Schicht 21e geringer und die Größe oder Länge der Schicht nimmt von der oberen Schicht 21a zur unteren Schicht 21e zu, dabei wird vorausgesetzt, daß die Größe oder Länge der Schicht 21d der der Schicht 21e gleicht. Die obere Schicht 21a hat einen Durchmesser von 20 mm und eine Dicke von 3 mm; die zweite Schicht 21b weist einen Durchmesser von 30 mm und eine Dicke von 3 mm auf; die dritte Schicht 21c hat einen Durchmesser von 40 mm und eine Dicke von 5 mm; die vierte Schicht 21d weist einen Durchmesser von 50 mm und eine Dicke von 10 mm auf; und die fünfte Schicht 21e hat einen Durchmesser von 50 mm und eine Dicke von 10 mm. Auf der oberen Schicht 21a wird ein Kristallkeim 22 angeordnet.

Es muß darauf hingewiesen werden, daß diese Schichten so gestapelt sind, daß keine der Schichten eine übermäßige Oberfläche aufweist, so daß sie nicht vom Kristallkeim geimpft wird, oder daß sie nicht mit der benachbarten Schicht in Kontakt steht, wobei eine unerwünschte Keimbildung an dieser übermäßigen Oberfläche verhindert wird.

Der Formkörper, der z. B. in Fig. 2 gezeigt ist, wird aus Oxiden und/oder Komplexoxiden von RE, Ba und Cu hergestellt, wobei RE mindestens ein Element von Y, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb und Lu darstellt, so daß er Zusammensetzungsverhältnisse der Elemente (RE:Ba:Cu) in dem Bereich aufweist, der von den Linien eingeschlossen wird, die (30:33:37), (15:38:47), (15:30:55) und (30:25:45) verbinden. Der Bereich der Zusammensetzung ist in Fig. 5 gezeigt. Dem Ausgangsmaterial wird außerdem mindestens ein Element aus Rh mit 0,01 bis 2,0 Gew.-% und Pt mit 0,05 bis 5,0 Gew.-% zugesetzt. Aus einer derartigen Pulvermischung wird dann ein Formkörper gebildet: zuerst die Mittelschicht 11a. Danach wird eine weitere Pulvermischung mit einer Zusammensetzung innerhalb des obengenannten Bereichs (Fig. 5), außer daß das Element RE oder die Zusammensetzung der Elemente RE von der der ersten Mischung verschieden ist, hergestellt und über der mittleren Schicht 11b gebildet, so daß sie diese umgibt. Ähnliche Verfahren wie oben (mindestens eins) können eventuell wiederholt werden und es wird der in Fig. 2 gezeigte Formkörper M hergestellt.

Der in Fig. 4 gezeigte Formkörper M' kann in ähnlicher Weise aus den Ausgangsmaterialien hergestellt werden, die die im obengenannten Bereich (Fig. 5) gezeigten Zusammensetzungen aufweisen, indem die erste Schicht mit der ersten (123)-Phasenbildungstemperatur und der ersten Größe oder Länge gebildet wird, die zweite Schicht mit der zweiten (123)-Phasenbildungstemperatur, die geringer als die erste Temperatur ist, und einer zweiten Größe oder Länge, die die erste übersteigt, gebildet wird, und diese erste Schicht auf der zweiten Schicht angeordnet wird, und ein ähnliches Verfahren eventuell wiederholt wird.

Der so hergestellte Formkörper M oder M' wird auf einem Träger angeordnet, dies ist in Fig. 6 gezeigt. In Fig. 6 hat der Formkörper H ein Atomverhältnis der Metallelemente RE:Ba:Cu, das dem des Formkörpers M oder M' ähnlich ist, weist jedoch eine (123)-Phasenbildungstemperatur auf, die höher als jede der (123)-Phasenbildungstemperaturen der Schichten ist, die den Formkörper M oder M' bilden, und der Formkörper L hat ein Atomverhältnis der Metallelemente RE:Ba:Cu, das dem des Formkörpers M oder M' ähnlich ist, weist jedoch eine (123)-Phasenbildungstemperatur auf, die geringer als jede der (123)-Phasenbildungstemperaturen der Schichten ist, die den Formkörper M oder M' bilden. Diese Formkörper werden in der Reihenfolge M oder M' / L / H / Träger 13 auf dem Träger 13 angeordnet.

Dann werden die Formkörper auf dem Träger auf eine Temperatur erwärmt, die im Bereich von der höchsten (123)-Phasenbildungstemperatur ( $T_{fh}$ ) der Schichten des Formkörpers M oder M' bis zur (211)-Phasenbildungstemperatur ( $T_d$ ) dieser Schicht liegt, so daß der Formkörper M oder M' teilweise geschmolzen wird, danach folgt eine Abkühlung auf eine Temperatur, die geringer als die (123)-Phasenbildungstemperatur des zu verwendenden Kristallkeims und höher als die Temperatur  $T_{fh}$  ist, und danach wird mit dem Kristallkeim geimpft. Diese Formkörper werden dann bei einer Abkühlungsgeschwindigkeit von nicht mehr als 20°C/h allmählich weiter auf eine Temperatur abgekühlt, die um mindestens 30°C geringer als die niedrigste (123)-Phasenbildungstemperatur ( $T_{fl}$ ) der Schichten des Formkörpers M oder M' ist, was zur Züchtung des Kristalls führt. Nach der Abkühlung auf Raumtemperatur wird der gezüchtete Kristall anschließend einer Wärmebehandlung in einem Temperaturbereich von 800 bis 200°C in einer oxidierenden Atmosphäre unterzogen, um dem Kristall Sauerstoff hinzuzufügen, und den X-Wert von  $REBa_2Cu_3O_{7-x}$  zu erzeugen, worin x im Vergleich mit der stöchiometrischen Menge eine unzureichende Menge an Sauerstoff von 0,2 oder weniger darstellt. Diese unzureichende Sauerstoffmenge x wird durch Messung der kritischen Temperatur des Supraleiters geschätzt.

Die Zusammensetzung des Ausgangsmaterials erfolgt im Bereich des Elementarverhältnisses (RE:Ba:Cu), das von den Linien eingeschlossen wird, die (30:33:37), (15:38:47), (15:30:55) und (30:25:45) verbinden, da die Verhältnisse von Ba und Cu, die zur Verflüssigung führen, wenn das Ausgangsmaterial teilweise geschmolzen wird, oberhalb dieses Bereiches liegen, kann das Herausfließen der flüssigen Phase aus dem Formkörper zu stark sein,

wodurch ein deutliches Schrumpfen oder ein deutlicher Verlust der Form des Formkörpers hervorgerufen wird. Wenn das Verhältnis RE, das die feste (211)-Phase bildet, wenn das Ausgangsmaterial teilweise geschmolzen ist, oberhalb dieses Bereichs liegt, wird die flüssige Phase unzureichend, wenn die (123)-Phase gezüchtet wird, und das Kristallwachstum kann unterbrochen werden. Da die Obergrenze der (211)-Phase im voluminösen Einkristall etwa 50 Vol.-% betrug, wenn der (123)-Phasenkristall stabil wuchs, werden die Volumenprozent der (211)-Phase bei der vorliegenden Erfindung so gestaltet, daß sie 50 Vol.-% betragen, dies basiert auf den oben aufgeführten Betrachtungen.

Bei der vorliegenden Erfindung wächst der Kristall der (123)-Phase, wobei die (211)-Phase in den Kristall eindringt. Die Struktur der (123)-Phase wird durch das Glühen mit Sauerstoff bei etwa 600°C vom tetragonalen System in das rhombische System umgewandelt. In Begleitung dieser Umwandlung werden in der (123)-Phase Zwillings-Grenzflächen gebildet. Obwohl der Kristall aus einem einzelnen Kristallkeim gezüchtet wird, enthält der gezüchtete Kristall im Inneren Kleinwinkelkorngrenzen. Folglich ist der voluminöse Oxid-Supraleiterkristall, der nach dem obengenannten Verfahren gezüchtet wird, theoretisch kein vollständiger Einkristall. Trotzdem wird der erfindungsgemäße voluminöse Oxid-Supraleiterkristall als "Einkristall" bezeichnet, da er keine Großwinkelkorngrenzen enthält, die in einem gesinterten Körper vorhanden sind und den kritischen Strom merklich verringern, und er ein einzelner kristalliner Körper ist, der aus einem einzelnen Kristallkeim gezüchtet wurde.

Die Zusatzelemente Pt und/oder Rh spielen eine Rolle bei der Verhinderung des Kornwachstums der (211)-Phase im teilweise geschmolzenen Zustand, der die (211)-Phase und ein Ba/Cu-Komplexoxid umfaßt, wodurch die Korngröße der (211)-Phase in der Endstruktur auf etwa 1 µm vermindert wird, die ungefähr bei der kritischen Temperatur zu den Haupt-Pinningzentren wird, was zu einer hohen kritischen Stromdichte führt. Insbesondere wenn die (211)-Phasen eine Größe von etwa 10 µm aufweisen, beträgt die kritische Stromdichte 3000 bis 5000 A/cm<sup>2</sup> bei 77 K und 1 T. Wenn demgegenüber die (211)-Phasen fein dispergiert sind und eine Größe von etwa 1 µm aufweisen, kann die kritische Stromdichte bei 77 K und 1 T auf 20 000 bis 30 000 A/cm<sup>2</sup> verbessert werden.

Der voluminöse Oxid-Supraleiter, der selbst eine relativ große Größe (z. B. 5 bis 20 µm) der (211)-Phasen hat, kann jedoch bei einer relativ geringen Temperatur eine praktische kritische Stromdichte aufweisen, da die Pinningzentren, die als von der (123)-Phase hervorgerufene Hintergrund-Pins bzw. Hintergrundfixpunkte bezeichnet werden, ebenfalls zu einer Verbesserung der kritischen Stromdichte bei einer Temperatur von weniger als etwa 65°C beitragen. Bei der vorliegenden Erfindung wird folglich die Größe der (211)-Phasen so gestaltet, daß sie nicht größer als 20 µm und vorzugsweise nicht größer als 2 µm sind.

Wenn Pt und/oder Rh nicht zugesetzt werden, wachsen die (211)-Phasen bis zu Größen von etwa 5 bis 40 µm bei einer umfangreichen Größenverteilung. Wenn andererseits Pt und/oder Rh in einer angemessenen Menge zugesetzt werden, werden die (211)-Phasen fein dispergiert und haben eine Größe von etwa 1 µm oder sogar 0,2 µm. Die Menge an Pt beträgt von 0,05 Gew.-%, wobei die gewünschte Wirkung erhalten wird, bis 5,0 Gew.-%, wobei ein Pt/Ba-Komplexoxid im Kristall erscheint. Die Menge an Rh beträgt von 0,001 Gew.-%, wobei die gewünschte Wirkung erhalten wird, bis 2,0 Gew.-%, wobei im Kristall ein Rh/Ba-Komplexoxid erscheint. Da Pt und Rh teuer sind, ist eine geringere Zusatzmenge davon bevorzugt, und folglich sind 0,2 bis 1,0 Gew.-% Pt und/oder 0,01 bis 0,2 Gew.-% Rh bevorzugt.

Das Ausgangsmaterial kann jedes der Oxide von RE, Ba und Cu und/oder der Komplexoxide von RE, Ba und/oder Cu umfassen. Wenn das Ausgangsmaterial ein Pulver der (211)-Phase enthält, sollte die Partikelgröße des Pulvers der (211)-Phase ausreichend verringert werden, und wenn die Partikelgröße des Pulvers der (211)-Phase zu hoch ist, werden die (211)-Phasen im Endprodukt nicht fein verteilt.

Das RE-Element, das in der Einzelschicht des abschließenden Einkristalls oder im Formkörper (M oder M') enthalten ist, kann ein einzelnes RE-Element oder eine Vielzahl von RE-Elementen enthalten. Die (123)-Phasenbildungstemperatur (Tf) von REBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> ist höher, wenn der Ionendurchmesser von RE zunimmt. Y weist einen Ionendurchmesser zwischen Dy und Ho auf. Die (123)-Phasenbildungstemperaturen verschiedener RE-Elemente sind in Tabelle 1 gezeigt.

Tabelle 1

RE	Tf (°C)
Y	1000
Sm	1060
Eu	1050
Gd	1030
Dy	1010
Ho	990
Er	980
Tm	960
Yb	900
Lu	880

Wenn eine Vielzahl der RE-Elemente enthalten ist, ist die (123)-Phasenbildungstemperatur fast dem molaren Durchschnitt der (123)-Phasenbildungstemperaturen der entsprechenden RE-Elemente gleich. Die (123)-Pha-

senbildungstemperatur eines Kristalls mit einer Zusammensetzung, die ein RE<sub>1</sub>-Element in einem Molverhältnis von m<sub>1</sub>, ein RE<sub>2</sub>-Element in einem Molverhältnis von m<sub>2</sub> usw. enthält, kann durch die folgende Formel ausgedrückt werden:

$$T_f[RE_1(m_1), RE_2(m_2) \dots] = [T_f(RE_1)] \times m_1 + [T_f(RE_2)] \times m_2 + \dots$$

Ce, Pr und Tb bilden jedoch keine (123)-Phase, wenn nur ein RE-Element enthalten ist, und folglich werden diese Elemente ausgeschlossen. Das La-System bildet als Primärkristall (La<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>)<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>, und das Nd-System bildet als Primärkristall Nd<sub>1-x</sub>Ba<sub>2-x</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>. Trotzdem bildet der Zusatz von La und/oder Nd zu den anderen RE-Systemen eine Rolle bei der Erhöhung der (123)-Phasenbildungstemperatur.

Der Formkörper M oder M' wird dann auf eine Temperatur oberhalb der höchsten (123)-Phasenbildungstemperatur der Schichten des Formkörpers erwärmt, um einen teilweise geschmolzenen Zustand zu bilden, der im gesamten Formkörper (211)-Phasen und flüssige Phase umfaßt. Die Impfung wird durchgeführt, indem ein Kristallkeim mit einer (123)-Phasenbildungstemperatur oberhalb der der höchsten (123)-Phasenbildungstemperatur auf der Schicht mit der höchsten (123)-Phasenbildungstemperatur angeordnet wird, üblicherweise etwa in deren Mitte. Der Formkörper wird dann auf eine Temperatur abgekühlt, die um mindestens 30°C geringer als die niedrigste (123)-Phasenbildungstemperatur der Schichten des Formkörpers ist, wodurch das Wachstum des Kristalls resultiert.

Während der Formkörper der Wärmebehandlung unterzogen wird, wird er gehalten, und Platin wird üblicherweise als Träger verwendet; da jedoch die Komponenten der flüssigen Phase im teilweise geschmolzenen Zustand, und zwar Ba- und Cu-Oxide, äußerst reaktiv sind, wenn der Formkörper im teilweise geschmolzenen Zustand längere Zeit mit dem Pt-Träger in Kontakt steht, variiert die Zusammensetzung der flüssigen Phase oder diese Phase enthält Verunreinigungselemente, wodurch die Kristallinität oder Supraleitereigenschaft beeinträchtigt wird.

Bei der vorliegenden Erfindung wird der Träger aus der (123)-Phase selbst gefertigt. Zwischen dem Formkörper M oder M' und dem Träger werden ein weiterer Formkörper H der (123)-Phase oder eine Vorstufe davon mit einer (123)-Phasenbildungstemperatur oberhalb jeder (123)-Phasenbildungstemperatur der Schichten des Formkörpers M oder M' und ein weiterer Formkörper L der (123)-Phase oder einer Vorstufe davon mit einer (123)-Phasenbildungstemperatur unterhalb jeder (123)-Phasenbildungstemperatur der Schichten des Formkörpers in der Reihenfolge Formkörper M oder M' / Formkörper L / Formkörper H / Träger eingesetzt. Die Formkörper H und L wirken als Sperre. Der Formkörper H wirkt als Sperre, um den Strom der flüssigen Phase des Formkörpers M oder M' zum Träger zu verhindern, und der Formkörper L wirkt als Sperre, um eine Hemmung des Kristallwachstums des Formkörpers M durch einen Kristall der (123)-Phase zu verhindern, der im Formkörper H gewachsen ist. Wenn die (123)-Phase der Schicht des Formkörpers M oder M', die dem Formkörper H am nächsten ist, in ähnlicher Weise wie die Sperre des Formkörpers L wirkt, kann der Formkörper L weggelassen werden. Durch die obengenannte Sperre wird der Einkristall wirksam gezüchtet.

Der wie oben gezüchtete Kristall hat eine kubische Kristallstruktur, die dann in eine rhombische Kristallstruktur umgewandelt wird, indem eine Abkühlung in einer oxidierenden Atmosphäre von 800 auf 200°C vorgenommen wird, um Sauerstoff zu absorbieren, und somit wird ein Supraleiter gewonnen. Somit wird ein voluminöser Oxid-Supraleiter in Form eines Einkristalls erhalten, und der hier genannte Einkristall steht für einen Kristall, der aus einem einzelnen Keim gezüchtet wurde, der keine Korngrenzen mit einem großen Winkelgradienten enthält, der den supraleitenden Strom verhindert. Es muß jedoch darauf hingewiesen werden, daß der Kristall viele Kleinwinkelkorngrenzen enthalten kann (weniger als 20).

#### Beispiel 1

RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (RE ist Dy, Ho oder Er), CuO und BaCuO<sub>2</sub> wurden in einer Zusammensetzung mit einem Molverhältnis von RE:Ba:Cu von 11:19:28 vermischt, und außerdem wurde auf der Basis des Gesamtgewichtes der Mischung Pt in einer Menge von 0,5 Gew.-% zugesetzt. Zuerst wurde eine Pulvermischung aus Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO, BaCuO<sub>2</sub> und Pt in einer Richtung zu einem ersten Formkörper mit einem Durchmesser von 20 mm und einer Dicke von 10 mm geformt. Der erste Formkörper wurde in eine Form gegeben, eine Pulvermischung aus Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO, BaCuO<sub>2</sub> und Pt wurde über den ersten Formkörper in die gleiche Form gegeben, und es wurde ein Formen in einer Richtung vorgenommen, um den zweiten Formkörper mit einem Durchmesser von 35 mm und einer Dicke von 18 mm herzustellen. Außerdem wurde ein ähnliches Verfahren wiederholt, wobei eine Pulvermischung aus Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO, BaCuO<sub>2</sub> und Pt verwendet wurde, und es wurde ein dritter Formkörper M mit einem Durchmesser von 50 mm und einer Dicke von 25 mm erhalten, wie es in Fig. 1 gezeigt ist.

Pulver von Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BaO<sub>2</sub> und CuO wurden in einem Verhältnis von Sm:Ba:Cu von 13:17:24 vermischt und etwa 16 g dieser gemischten Pulver wurden in einen Schmelztiegel aus Platin gegeben und bei einer Temperatur von 1400°C 8 Minuten lang in einem Ofen geschmolzen. Diese geschmolzenen Oxide wurden auf eine Kupferplatte gegossen und mit einer weiteren Kupferplatte gepreßt, um den Formkörper H mit einer Dicke von etwa 1,5 mm zu bilden. Unter Anwendung der gleichen Materialien und Verfahren wie oben, außer daß Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> durch Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ersetzt wurde, wurde der Formkörper L gebildet. Der Formkörper M wurde auf den Pt-Träger gegeben, wobei der Formkörper L und der Formkörper H dazwischen eingesetzt wurden (Fig. 6).

Der Formkörper M wurde in 2 Stunden auf 1150°C erwärmt, 30 Minuten lang bei 1150°C gehalten und auf 1030°C abgekühlt. Bei 1030°C wurde das Impfen mit einem Kristallkeim von SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> der (123)-Phase durchgeführt. Dieser Kristallkeim wurde hergestellt, indem Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BaO<sub>2</sub> und CuO in einem Verhältnis von Sm:Ba:Cu von 13:17:24 vermischt wurden, und Pt in einer Menge von 0,5 Gew.-% zugesetzt wurde. Diese Pulvermischung wurde in 5 Stunden auf 1150°C erwärmt und in der Atmosphäre in 30 Stunden allmählich von

1070 auf 1050°C abgekühlt, um einen Aufbau aus Kristallen zu erhalten, die jeweils eine Größe von etwa 1 cm<sup>3</sup> aufweisen. Ein Einkristall mit etwa 5 mm<sup>3</sup> wurde von jedem Aufbau abgetrennt und als Kristallkeim verwendet.

Nach dem Impfen wurde der Formkörper allmählich bei einer durchschnittlichen Abnahmegeschwindigkeit der Temperatur von 0,5°C/h von 1020 auf 940°C abgekühlt, um den Kristall zu züchten. Dieser Kristall wurde dann auf Raumtemperatur abgekühlt.

Der Kristall wurde einer Behandlung unterzogen, um Sauerstoff zuzusetzen, indem er auf 800°C erwärmt und 150 Stunden lang in einem Sauerstoffstrom auf 200°C abgekühlt wurde. Somit wurde ein voluminöser Supraleiter in Form eines Einkristalls gewonnen.

Das erhaltene Material wurde mit Spiegelglanz versehen und durch ein optisches Mikroskop beobachtet (siehe Fig. 7A und 7B). Wie es in Fig. 7A gezeigt ist, haben die meisten (211)-Phasen 31 eine Partikelgröße von 0,5 bis 2 µm und sind in der (123)-Phase 32 mit etwa 20 bis 25 Vol.-% dispergiert. In Fig. 7B wurde die Kristallorientierung des voluminösen Kristalls (Formkörper M) geprüft, indem der Zwilling 33, der an der Grenzfläche zwischen dem voluminösen Kristall und dem Formkörper L erscheint, beobachtet wurde, und es wurde gefunden, daß die Kristallorientierung des voluminösen Kristalls in einem Bereich in der Nähe des Formkörpers L etwa die gleiche wie die des Kristallkeims ist (die Orientierung der c-Achse des voluminösen Kristalls ist mit der des Kristallkeims innerhalb von etwa ± 20° ausgerichtet). Somit wurde bestätigt, daß der voluminöse Kristall ein Einkristall ist.

Zum Vergleich wurde ein Formkörper mit der in Fig. 8 gezeigten Form aus den im obengenannten Beispiel 1 verwendeten Ausgangsmaterialien hergestellt. In Fig. 8 hat die obere Schicht 41a eine Dicke von 10 mm, die Schicht 41b eine Dicke von 8 mm und die untere Schicht 41c eine Dicke von 7 mm, und alle Schichten 41a, 41b und 41c haben einen Durchmesser von 50 mm.

Unter Anwendung des gleichen Verfahrens wie in Beispiel 1 wurde der Formkörper erwärmt, geimpft, kristallisiert und mit Sauerstoff geglüht.

Der gewonnene Kristall war kein Einkristall, und in einem Abschnitt der oberen Schicht 41a, der vom Kristallkeim 42 entfernt war, trat eine Keimbildung auf, und der resultierende voluminöse Kristall umfaßte zwei Kristallkörner.

#### Beispiele 2 bis 6

Unter Verwendung der in Tabelle 2 gezeigten Ausgangsmaterialien und unter Anwendung des in Beispiel 1 verwendeten Verfahrens wurden Formkörper hergestellt, und deren Kristallwachstum wurde durchgeführt, um einen Formkörper wie in Fig. 4 herzustellen; jede der Schichten wurde gebildet und einfach übereinander angeordnet.

Die erhaltenen voluminösen Supraleiter waren dem von Beispiel 1 ähnlich.

Tabelle 2

Bei- spiel Nr.	RE- Zusammensetzung	Ausgangsmaterial	RE : Ba : Cu	Zusatz	Form- körper
1	Y : Yb = 100 : 0 90 : 10 80 : 20	BaCuO <sub>2</sub> CuO RE <sub>2</sub> BaCuO <sub>5</sub> (Partikelgröße etwa 1,5 µm)	13 : 17 : 24	0,1 Gew.-% Rh	Fig. 2
2	Y Ho Er	RE <sub>2</sub> O <sub>3</sub> BaO <sub>2</sub> CuO	17 : 37 : 46	0,05 Gew.-% Rh	Fig. 3
3	Y : Er = 100 : 0 50 : 50 0 : 100	RE <sub>2</sub> BaCuO <sub>5</sub> (Partikelgröße etwa 1,5 µm) BaO <sub>2</sub> CuO	28 : 34 : 38	0,01 Gew.-% Rh 0,1 Gew.-% Pt	Fig. 3
4	Dy : Ho : Er = 100 : 0 : 0 50 : 50 : 0 0 : 100 : 0 0 : 50 : 50 0 : 0 : 100	RE <sub>2</sub> O <sub>3</sub> BaCuO <sub>3</sub> CuO	13 : 17 : 27	0,2 Gew.-% Pt 0,05 Gew.-% Rh	Fig. 4
5	Y : Yb = 100 : 0 90 : 10 80 : 20 70 : 30 60 : 40	RE <sub>2</sub> BaCuO <sub>5</sub> (Partikelgröße etwa 1,5 µm) BaCuO <sub>2</sub> CuO	14 : 17 : 26	0,5 Gew.-% Pt	Fig. 4

## Patentansprüche

1. Voluminöser Oxid-Supraleiter, **dadurch gekennzeichnet**, daß er in Form eines Einkristalls eines Komplexoxids von RE, Ba und Cu vorliegt, worin RE mindestens ein Element der Gruppe darstellt, die aus Y, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb und Lu besteht; wobei der Einkristall die Struktur einer einkristallinen REBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>-(123)-Phase hat, in der RE<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub>-(211)-Phasen fein dispergiert sind; wobei der Einkristall vom Mittelabschnitt nach außen aus dreidimensionalen Schichten zusammengesetzt ist; jede der Schichten ein RE-Element oder eine Zusammensetzung von RE-Elementen umfaßt, die von denen der anderen Schichten verschieden sind; wobei die Schichten in der Reihenfolge angeordnet sind, daß die (123)-Phasenbildungstemperaturen der Schichten vom Mittelabschnitt nach außen allmählich geringer werden.
2. Voluminöser Oxid-Supraleiter nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die (211)-Phasen in einer Menge von nicht mehr als 50 Vol.-% der gesamten Oxidphasen vorhanden sind und nicht weniger als 95% der Anzahl der Partikel der (211)-Phasen eine Partikelgröße von nicht mehr als 20 µm aufweisen.
3. Voluminöser Oxid-Supraleiter nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die (211)-Phasen in einer Menge von nicht mehr als 50 Vol.-% der gesamten Oxidphasen vorhanden sind und nicht weniger als 25% der Anzahl der Partikel der (211)-Phasen eine Partikelgröße von nicht mehr als 2 µm aufweisen.
4. Voluminöser Oxid-Supraleiter nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Einkristall außerdem mindestens ein Element aus Rh mit 0,001 bis 2,0 Gew.-% und Pt mit 0,05 bis 5,0 Gew.-% enthält.
5. Voluminöser Oxid-Supraleiter, dadurch gekennzeichnet, daß er in Form eines Einkristalls eines Komplexoxids von RE, Ba und Cu vorliegt, worin RE mindestens ein Element der Gruppe darstellt, die aus Y, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb und Lu besteht; wobei der Einkristall die Struktur einer einkristallinen RE-Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>-Phase hat, in der RE<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub>-Phasen fein dispergiert sind; wobei der Einkristall aus übereinandergeordneten Schichten aufgebaut ist; jede Schicht ein RE-Element oder eine Zusammensetzung von RE-Elementen umfaßt, die von denen der anderen Schichten verschieden sind; die Schichten entsprechende (123)-Phasenbildungstemperaturen aufweisen, die in Richtung der Schicht allmählich geringer werden; die Schichten in senkrechter Richtung zur Schichtung entsprechende Schichtgrößen aufweisen, wobei die Längen allmählich zunehmen, wenn die (123)-Phasenbildungstemperatur der Schichten geringer werden.
6. Voluminöser Oxid-Supraleiter nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die (211)-Phasen in einer Menge von nicht mehr als 50 Vol.-% der gesamten Oxidphasen vorhanden sind und nicht weniger als 95% der Anzahl der Partikel der (211)-Phasen eine Partikelgröße von nicht mehr als 20 µm aufweisen.
7. Voluminöser Oxid-Supraleiter nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß die (211)-Phasen in



- einer Menge von nicht mehr als 50 Vol.-% der gesamten Oxidphasen vorhanden sind und nicht weniger als 95% der Anzahl der Partikel der (211)-Phasen eine Partikelgröße von nicht mehr als 2 µm aufweisen.
8. Voluminöser Oxid-Supraleiter nach einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Einkristall außerdem mindestens ein Element aus Rh mit 0,001 bis 2,0 Gew.-% und Pt mit 0,05 bis 5,0 Gew.-% enthält.
9. Verfahren zur Herstellung eines voluminösen Oxid-Supraleiters, gekennzeichnet durch:
- Herstellung einer Vielzahl von Ausgangsmaterialien mit einer Zusammensetzung mit einem (RE:Ba:Cu)-Verhältnis in einem Bereich, das von den Linien umgeben wird, die (30:33:37), (15:38:47), (15:30:55) und (30:25:45) verbinden, die außerdem mindestens ein Element aus Rh mit 0,001 bis 2,0 Gew.-% und Pt mit 0,05 bis 5,0 Gew.-% enthalten; wobei die Vielzahl der Ausgangsmaterialien unterschiedliche Zusammensetzungen von RE, Ba und Cu haben, worin RE mindestens ein Element der Gruppe darstellt, die aus Y, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb und Lu besteht.
- Formen der Ausgangsmaterialien zu einem intermediären Formkörper (M), der aus vom Mittelabschnitt nach außen dreidimensional angeordneten Schichten aufgebaut ist; wobei diese Schichten entsprechende Zusammensetzungen aufweisen, so daß ihre (123)-Phasenbildungstemperaturen (Tf) vom Mittelabschnitt nach außen allmählich geringer werden.
- Bildung eines zweiten Formkörpers (H) des Ausgangsmaterials mit einer (123)-Phasenbildungstemperatur (Tf), die höher als jede der (123)-Phasenbildungstemperaturen der Schichten des intermediären Formkörpers (M) ist.
- Bildung eines dritten Formkörpers (L) des Ausgangsmaterials mit einer (123)-Phasenbildungstemperatur (Hf), die geringer als jede der (123)-Phasenbildungstemperaturen der Schichten des intermediären Formkörpers (M) ist.
- Bildung eines Aufbaus aus dem intermediären Formkörper (M) / dem zweiten Formkörper (L) / dem ersten Formkörper (H) / einem Träger in dieser Reihenfolge.
- Erwärmen dieses Aufbaus auf eine Temperatur, bei der im intermediären Formkörper (M) (211)-Phasen und flüssige Phasen gleichzeitig existieren.
- Abkühlung dieses Aufbaus auf eine Temperatur, die geringer als die (123)-Phasenbildungstemperatur (Tf) des zu verwendenden Keims und höher als jede der (123)-Phasenbildungstemperaturen des intermediären Formkörpers (M) ist, anschließendes
- Impfen dieses Aufbaus mit einem Kristallkeim,
- allmähliche Abkühlung des Aufbaus mit dem Kristallkeim auf eine Temperatur, die um mindestens 30°C geringer als jede der (123)-Phasenbildungstemperaturen (Hf) des intermediären Formkörpers (M) ist, bei einer Abkühlungsgeschwindigkeit von nicht mehr als 20°C/h, um einen Kristall zu züchten, und
- Behandlung des Kristalls in einer oxidierenden Atmosphäre in einem Temperaturbereich von 800 bis 200°C, um dem Kristall Sauerstoff hinzuzusetzen und einen voluminösen Oxid-Supraleiter von  $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  zu erhalten.
10. Verfahren zur Herstellung eines voluminösen Oxid-Supraleiters, gekennzeichnet durch:
- Herstellung einer Vielzahl von Ausgangsmaterialien mit einer Zusammensetzung mit einem (RE:Ba:Cu)-Verhältnis in dem Bereich, das von den Linien eingeschlossen wird, die (30:33:37), (15:38:47), (15:30:55) und (30:25:45) verbinden, und die außerdem mindestens ein Element von Rh mit 0,001 bis 2,0 Gew.-% und Pt mit 0,05 bis 5,0 Gew.-% enthalten; wobei die Vielzahl der Ausgangsmaterialien unterschiedliche Zusammensetzungen von RE, Ba und Cu aufweisen, worin RE mindestens ein Element der Gruppe darstellt, die aus Y, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb und Lu besteht,
- Formen der Ausgangsmaterialien zu einem intermediären Formkörper (M'), der in einer senkrechten Richtung zu dieser Schichtung aus übereinandergeordneten Schichten mit entsprechenden Zusammensetzungen und Größen aufgebaut ist, so daß die (123)-Phasenbildungstemperaturen (Tf) der Schichten in Richtung dieser Schichtung allmählich abnehmen und die Größen der Schichten allmählich zunehmen.
- Bildung eines zweiten Formkörpers (H) des Ausgangsmaterials mit einer (123)-Phasenbildungstemperatur (Tf), die größer als jede der (123)-Phasenbildungstemperaturen der Schichten des intermediären Formkörpers (M') ist.
- Bildung eines dritten Formkörpers (L) des Ausgangsmaterials, der eine (123)-Phasenbildungstemperatur (Hf) hat, die geringer als jede der (123)-Phasenbildungstemperaturen der Schichten des intermediären Formkörpers (M') ist.
- Bildung eines Aufbaus aus dem intermediären Formkörper (M') / dem zweiten Formkörper (L) / dem ersten Formkörper (H) / einem Träger in dieser Reihenfolge.
- Erwärmen dieses Aufbaus auf eine Temperatur, bei der im intermediären Formkörper (M') die (211)-Phasen und die flüssigen Phasen gleichzeitig existieren.
- Abkühlen dieses Aufbaus auf eine Temperatur, die geringer als die (123)-Phasenbildungstemperatur (Tf) des zu verwendenden Keims und höher als jede der (123)-Phasenbildungstemperaturen des intermediär geformten Körpers (M') ist, anschließende
- Impfung dieses Aufbaus mit einem Kristallkeim,
- allmähliche Abkühlung dieses Aufbaus mit dem Kristallkeim auf eine Temperatur, die um mindestens 30°C geringer als jede der (123)-Phasenbildungstemperaturen (Hf) des intermediären Formkörpers (M') ist, bei einer Abkühlungsgeschwindigkeit von nicht mehr als 20°C/h, um einen Kristall zu züchten, und
- Behandlung dieses Kristalls in einer oxidierenden Atmosphäre bei einer Temperatur im Bereich von 800 bis 200°C, um dem Kristall Sauerstoff hinzuzufügen und einen voluminösen Oxid-Supraleiter aus  $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  zu erhalten.

Hierzu 5 Seite(n) Zeichnungen

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

Fig. 1

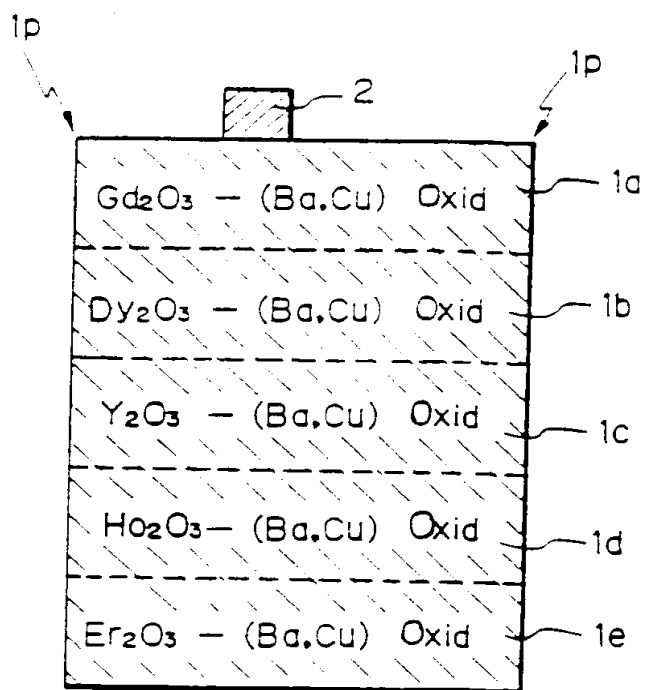


Fig. 2

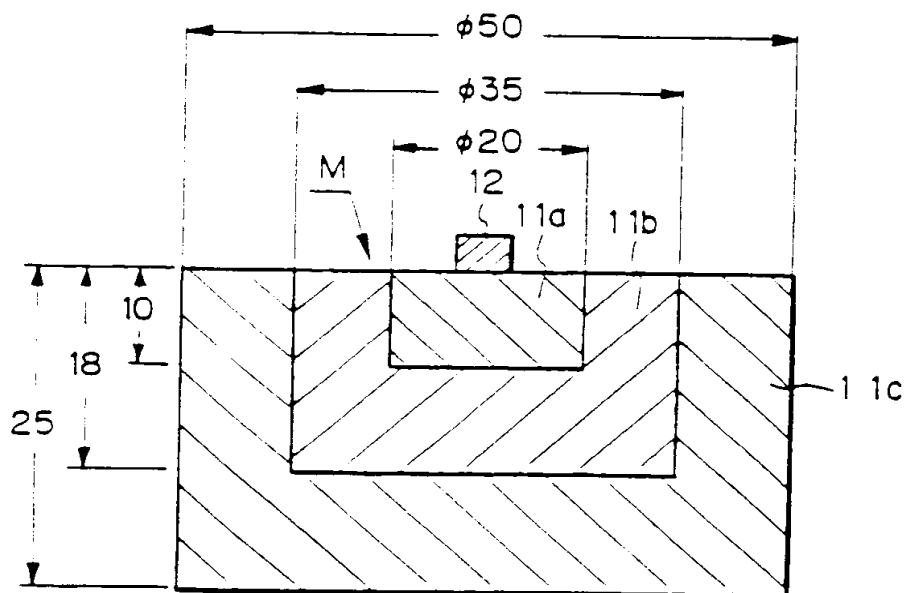


Fig. 3

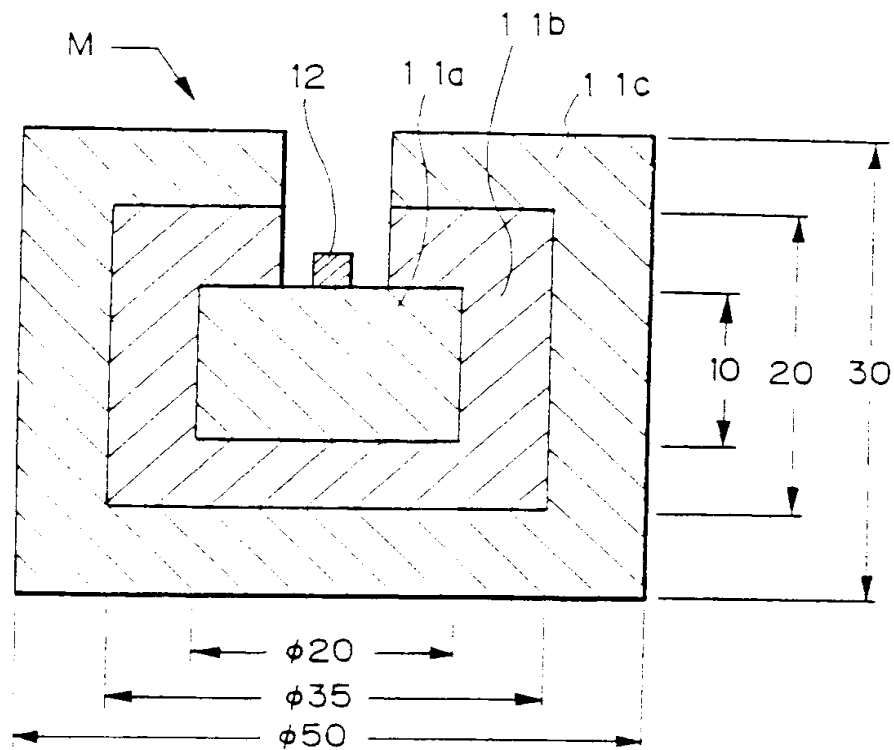


Fig. 4

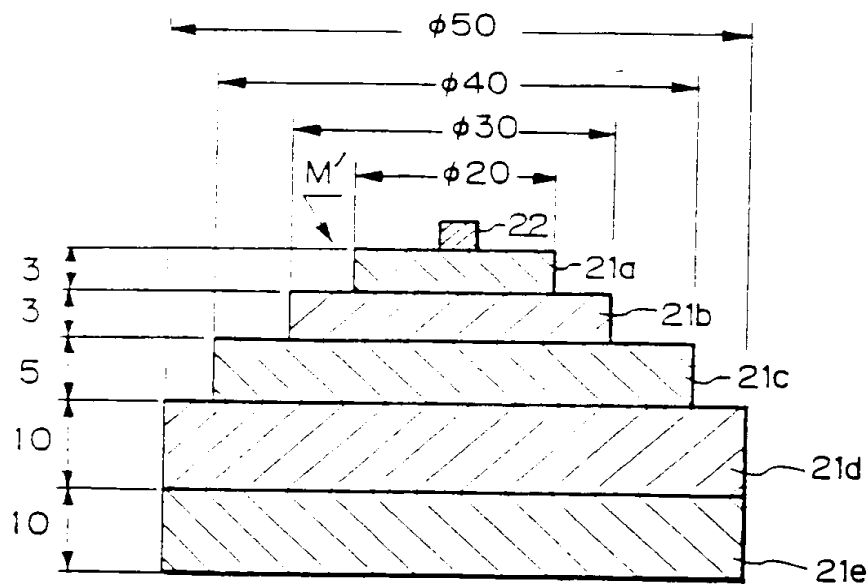


Fig. 5

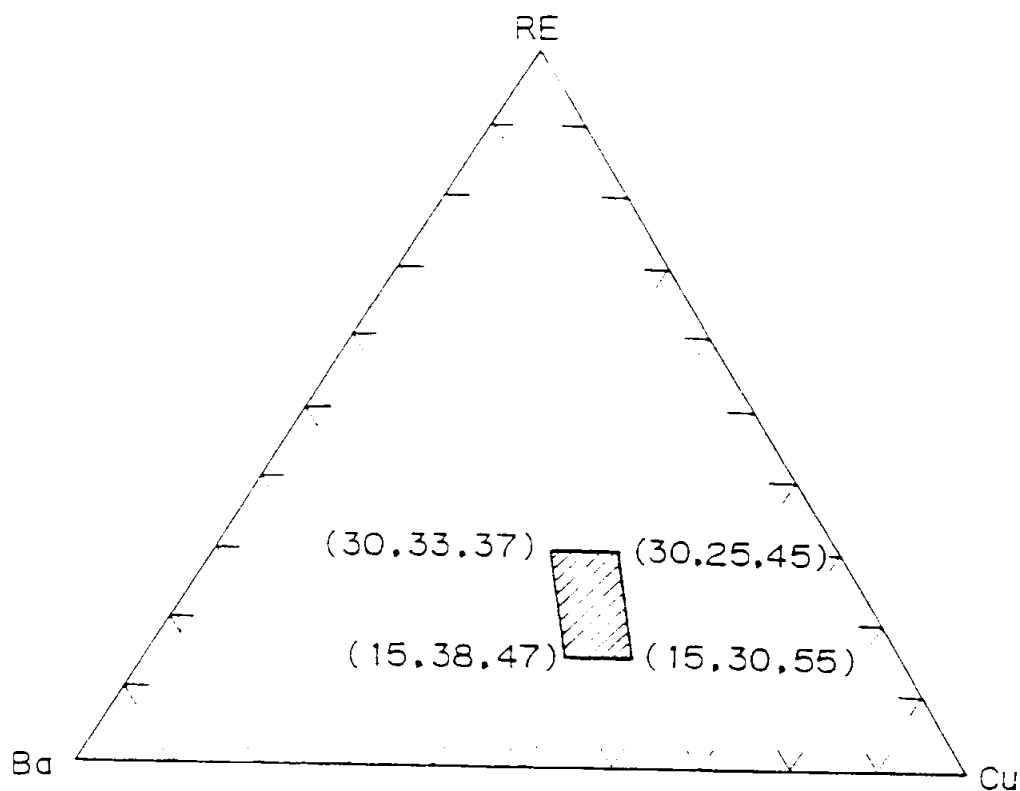
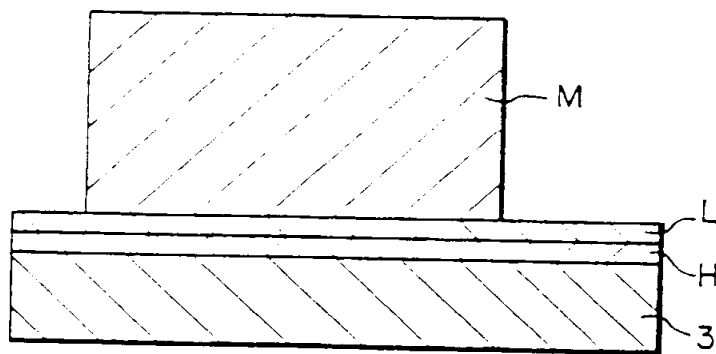
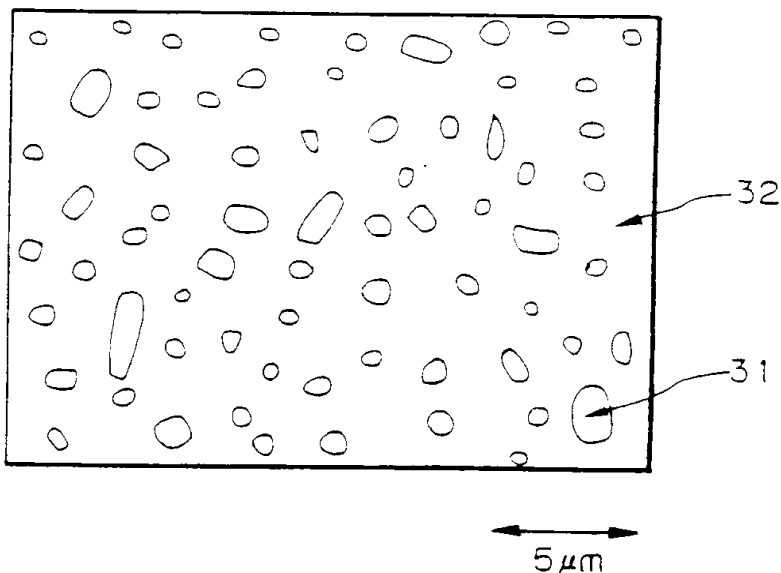


Fig. 6



*Fig. 7A*



*Fig. 7B*

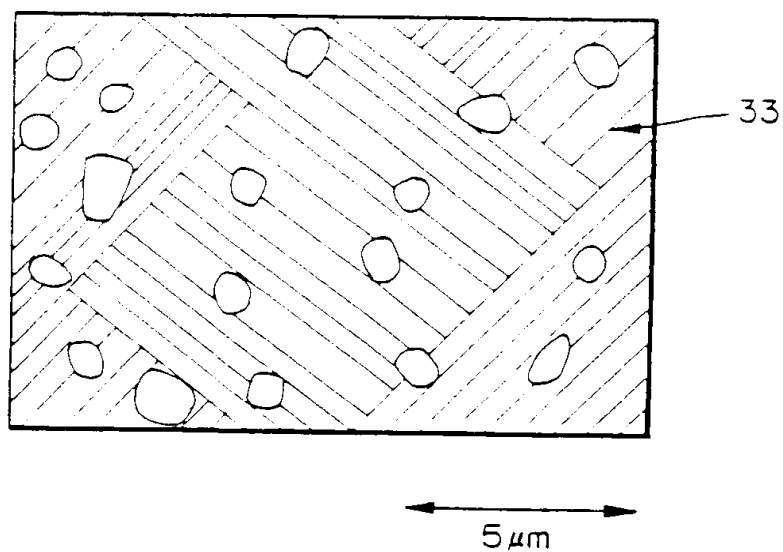




Fig. 8

